




DEMANDE DE BREVET EUROPEEN


 Numéro de dépôt: 88400974.7



 Int. Cl. 4: C 09 D 1/00
 B 05 D 1/00, B 29 C 59/14,
 C 08 J 7/00



 Date de dépôt: 21.04.88


 Priorité: 22.04.87 FR 8705669


 Date de publication de la demande:
 02.11.88 Bulletin 88/44


 Etats contractants désignés:
 BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE



 Demandeur: L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR
 L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES
 GEORGES CLAUDE
 75, Quai d'Orsay
 F-75321 Paris Cédex 07 (FR)



 Inventeur: Bonet, Claude
 36, rue Patenotre
 F-78120 Rambouillet (FR)


Coeuret, François
 63, bd Beethoven Résidence Les Symphonies
 F-78280 Guyancourt (FR)

Nowak, Sylvie
 7, rue Claude Debussy
 F-78330 Fontenay-le-Fleury (FR)

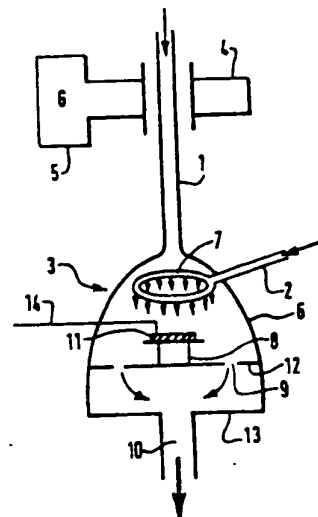
Gauthier, Jean-Marie
 39, rue Galléni
 F-91120 Palaiseau (FR)


 Mandataire: Jacobson, Claude et al
 L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET
 L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE
 75, quai d'Orsay
 F-75321 Paris Cédex 07 (FR)

The title of the invention has been amended (Guidelines for Examination in the EPO, A-III, 7.3).

 Revêtement protecteur du type $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{H}_t$ obtenu par traitement avec un plasma.


 La présente invention concerne un revêtement protecteur, un procédé de protection de substrat par dépôt d'un film inorganique amorphe continu et transparent comportant essentiellement du silicium, du carbone, de l'azote, de l'oxygène et de l'hydrogène à l'aide d'un plasma.

Elle concerne également un dispositif pour sa mise en oeuvre comportant une enceinte étanche (3) munie de moyens d'injection de gaz (1, 2), de moyens pour créer un plasma (4, 5), de moyens pour évacuer les gaz et d'un support pour substrat.



Description

"REVETEMENT PROTECTEUR DE SUBSTRAT, PROCÉDE DE PROTECTION DE SUBSTRAT PAR DÉPÔT PAR PLASMA DE COMPOSÉS DU TYPE $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{H}_n$, REVÊTEMENTS OBTENUS, ET DISPOSITIF POUR LA MISE EN ŒUVRE"

- 5 La présente invention concerne un revêtement protecteur pour substrat, un procédé de protection de substrat par dépôt par plasma de composés inorganiques du type oxynitride de silicium, les revêtements obtenus par ce procédé et des dispositifs pour la mise en œuvre du procédé.
- Dans le domaine de la micro-électronique, il est connu de déposer, à partir de silanes, des composés amorphes du silicium sur du silicium cristallin au sein d'un plasma à des températures supérieures à 200°C.
- 10 Dans la fabrication de supports holographiques, il est connu de réaliser certaines couches minces par dépôt plasma, comme le décrit le brevet US 4 330 604.
- Dans l'industrie automobile, il est particulièrement intéressant de pouvoir remplacer le verre, notamment pour les glaces des optiques de phares, par des composés polymériques moins lourds et plus adaptés aux formes allongées et arrondies des accessoires automobiles. Il est cependant nécessaire de protéger ces composés polymériques contre les agressions chimiques et mécaniques par un revêtement transparent et de
- 15 résistance mécanique et thermique convenable. La demande de brevet WO 85/04601 décrit la réalisation d'un tel revêtement en deux étapes, c'est à dire revêtement du substrat à protéger par trempage dans une résine silicone, puis polymérisation à chaud du revêtement.
- Pour la fabrication de support d'information pour l'électronique et l'informatique, par exemple les supports magnétiques, il est avantageux de pourvoir le support d'un revêtement essentiellement dur et antistatique.
- 20 La demanderesse a mis en évidence qu'il est possible de réaliser des dépôts polymères inorganiques, transparents, durs, résistants aux variations thermiques et à l'humidité et antistatiques.
- C'est pourquoi la présente invention concerne un revêtement protecteur pour substrat de type comportant essentiellement du silicium, du carbone, de l'azote, de l'oxygène et de l'hydrogène, de formule $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{H}_n$,
- 25 où
 x est compris entre 0 et 5
 y est compris entre 0,3 et 0,8
 z est compris entre 1,3 et 2,5
 n est compris entre 0,5 et 1,2.
- 30 Ces revêtements sont obtenus par un procédé de dépôt par plasma. C'est pourquoi la présente invention concerne également un procédé de protection de substrat par dépôt d'un film continu et transparent de composé inorganique amorphe du type comportant essentiellement les éléments silicium, carbone, azote, oxygène et hydrogène, caractérisé en ce que l'on expose la surface du substrat à un plasma à une température inférieure à la température de transition vitreuse du substrat en présence des précurseurs gazeux de ces éléments, les précurseurs gazeux provenant du substrat ou de sources annexes.
- 35 L'invention concerne également les revêtements susceptibles d'être obtenus par le procédé selon l'invention.
- La présente invention concerne en outre un dispositif pour la mise en œuvre du procédé.
- Ainsi, les dispositifs selon l'invention pour le dépôt par plasma de revêtements inorganiques sur substrat, sont caractérisés en ce qu'ils comportent au moins une enceinte étanche de dépôt raccordée de façon
- 40 étanche à au moins deux voies d'injection homogène dont l'une au moins est munie de moyen pour former un plasma, ladite enceinte comportant un orifice d'évacuation homogène des gaz relié de façon étanche à des moyens pour créer une dépression dans l'enceinte, et un support pour substrat.
- Par injection et évacuation homogène, on entend des injections et évacuations réalisées de telle manière que la composition gazeuse soit identique en tout point de la surface à revêtir.
- 45 Le plasma gazeux peut selon l'invention être généré par tout moyen connu et en particulier par une source d'excitation radio-fréquence ou micro-onde, par exemple.
- Le gaz au sein duquel est créé le plasma est un gaz plasmagène classique, tel que par exemple, les gaz rares de l'air, par exemple l'argon ou l'hélium ou encore le néon, ou l'hydrogène et leurs mélanges.
- 50 Cependant il est également possible selon l'invention de créer le plasma avec le gaz précurseur, par exemple avec l'azote, l'ammoniac ou l'oxygène.
- Par gaz précurseur d'un élément, on comprend selon l'invention un gaz comportant cet élément et capable de le libérer au sein du plasma. Les différents éléments libérés par les différents précurseurs se recombinaient pour former le dépôt inorganique. Les éléments proviennent alors de sources annexes.
- 55 On peut choisir le gaz précurseur d'oxygène et/ou d'azote, en particulier parmi O_2 , N_2O , N_2 et NH_3 et comme précurseur de carbone du méthane ou de l'éthane ou du CO_2 . Le précurseur peut être utilisé seul comme gaz plasmagène, et ainsi dans certains cas l'utilisation de gaz plasmagène classique n'est pas nécessaire.
- Ainsi, les précurseurs du silicium peuvent être les "silanes", c'est-à-dire outre le silane SiH_4 , les polysilanes tels que Si_2H_6 et Si_3H_8 , les halogénosilanes de formule $\text{SiX}_n\text{H}_{4-n}$ où $X = \text{Cl}, \text{F}$ et n est inférieur ou égal à 4 et
- 60 les organosilanes, par exemple SiCl_3CH_3 ou triéthylsilane.
- Ainsi, et comme on le verra dans les exemples, pour déposer de la silice, on utilisera SiH_4 , O_2 et le gaz plasmagène ; et pour un dépôt de nitrure de silicium, on utilisera, outre le gaz plasmagène, par exemple N_2 et

SiH₄.

Enfin, on peut également envisager de déposer des composés du silicium, du carbone, de l'azote, de l'oxygène selon l'invention à partir de silanes et de précurseur(s) d'oxygène, d'azote et de carbone.

Mais pour réaliser un revêtement selon l'invention, l'apport en élément précurseur gazeux peut être d'un autre type, les éléments précurseurs pouvant provenir du substrat lui-même. En effet, les substrats polymériques génèrent eux-mêmes sous l'effet du plasma certains éléments constitutifs du revêtement. Il n'est plus alors nécessaire d'introduire sous forme gazeuse que le complément nécessaire à l'obtention des revêtements selon l'invention, par les sources annexes.

La demanderesse a mis en évidence que le ou les précurseurs de silicium en particulier sont avantageusement injectés en post-décharge, c'est à dire que le ou les précurseurs de silicium sont injectés à l'extrémité aval de la zone visible du jet de plasma.

De plus, il peut être utile, avant d'effectuer le dépôt, de préparer la surface du substrat polymérique en réalisant un pré-traitement sous plasma, comme cela apparaîtra dans les exemples ; ce pré-traitement nettoie la surface du substrat et favorise l'adhésion du dépôt. En particulier, les prétraitements à l'oxygène et à l'ammoniac se sont révélés efficaces pour favoriser l'adhésion au revêtement.

De même, la demanderesse a mis en évidence qu'un post-traitement par plasma peut être avantageux pour la qualité et l'adhérence du dépôt, de même qu'un post-traitement thermique.

Le procédé par plasma micro-onde selon l'invention est mis en oeuvre à basse pression, c'est-à-dire de préférence à moins de 10 torr, et par exemple à une pression de l'ordre de moins de 0,5 torr (1 torr = 1,33.10² Pa). Cette pression est adaptée selon le dispositif de génération du plasma mis en oeuvre.

Les températures à la surface du substrat lors de la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, dans le cas du plasma micro-onde basse pression, par exemple sont de l'ordre de moins de 100°C, et en particulier inférieures aux températures de dégradation de la surface à traiter, en particulier inférieures à la température de transition vitreuse du substrat quand celui-ci est polymérique ; ceci présente l'avantage que l'on peut traiter des matériaux polymériques sans moyens de refroidissement durant la mise en oeuvre du procédé.

Ce procédé à basse température garantit en particulier les propriétés ultérieures des substrats protégés.

Les films déposés sont des polymères inorganiques et amorphes. Ils sont transparents et macroscopiquement continus, et d'une épaisseur de l'ordre du dixième de micromètre à quelques micromètres. Pour un substrat du type polycarbonate, dont la dureté selon l'échelle de Moh est de 2, celle du verre étant comprise entre 5 et 7, le film déposé selon l'invention lui confère une dureté de l'ordre de celle du verre. Leur dureté est donc dans ce cas supérieure à celle du substrat.

Les revêtements sont adhérents au substrat (test du papier adhésif) et résistants à l'abrasion. Les exemples ci-après décrivent les variations de température ainsi que les cycles thermiques que peuvent supporter les substrats revêtus.

La demanderesse a mis en évidence que la présence de carbone dans le revêtement entraîne une bonne résistance de celui-ci aux variations thermiques. Lorsque l'apport en carbone est réalisé par une source annexe, par exemple CH₄, le rapport Si/C provenant de cette source annexe est de préférence supérieur ou égal à 1.

Ces films ont en outre des propriétés de mouillabilité à l'eau supérieure à celles du substrat.

Outre ces propriétés, la demanderesse a mis en évidence que les revêtements selon l'invention ont des propriétés antistatiques. Cette propriété est intéressante pour les applications en micro-électronique où la présence de charges électrostatiques est particulièrement gênante : support de plaquette, support de circuits imprimés et de cartes, et en général tout moyen de stockage magnétique de l'information.

De par leur dureté, ils présentent des avantages certains sur les dépôts organiques utilisés jusqu'alors pour la protection de support d'informations tels que les disques laser, bandes magnétiques et autres supports magnétiques.

Etant transparents, ces dépôts peuvent être utilisés pour la protection superficielle de toutes pièces transparentes particulièrement sensibles aux poussières et autres éléments retenus en surface par des charges électrostatiques.

Les applications ne sont pas limitées aux seuls objets en matières plastiques : la surface d'un objet en verre revêtu d'un tel dépôt devient également antistatique.

Pour l'obtention de telles propriétés antistatiques, d'adhérence et de dureté et de résistances aux cycles thermiques, les dépôts pour lesquels $x = 0,3 - 1$; $y = 0,5 - 0,8$; $z = 1,3 - 2$ et $t = 0,6 - 1$ sont particulièrement intéressants.

La présente invention concerne en outre un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé.

Le procédé selon l'invention assure une bonne qualité de la liaison surface-film dans des conditions normales ou agressives : adhérence, résistance aux bains chimiques, etc... Grâce aux propriétés optiques, mécaniques et chimiques de la couche déposée (adhérence, dureté, résistance à l'abrasion, résistance chimique, etc...), le revêtement déposé selon l'invention constitue une protection efficace des supports lors des agressions mécaniques ou chimiques, en particulier en ce qui concerne le maintien des qualités optiques (transmission élevée et diffusion faible).

Les substrats polymériques à protéger selon l'invention sont choisis particulièrement parmi les matériaux polymériques transparents moulés ou formés utilisés notamment comme glace dans les optiques de phares de véhicules. Il peut s'agir de matériaux du type polycarbonate en particulier, de polyméthylméthacrylate, de polystyrène acrylonitrile ou de polystyrène cristal.

Les polycarbonates sont des polymères par exemple du type poly(oxycarbonyloxy-1,4-phénylène isopropylidène-1,4-phénylène) ou des copolymères à base de bisphénol A et d'un comonomère.

D'autres substrats peuvent cependant être protégés par un revêtement dur antistatique selon l'invention. On peut citer en particulier les polyamides, le PVC, les polyesters tel que le polyéthylène téréphtalate; les polyimides, mais aussi le polycarbonate recouvert d'aluminium ainsi que les substrats en silicium. On peut citer également le verre.

Les matériaux transparents peuvent être utilisés pour les vitrages et écrans, c'est à dire, outre pour les glaces de phare ou lentilles, notamment pour les visières de casque de moto, les carénages de moto, les vitres fixes ou mobiles, latérales ou toits ouvrants de véhicules et hublots d'avion, les optiques d'éclairage urbain et domestique, les vitrages de sécurité, les écrans et protections pour appareils et tableaux indicateurs, les serres, vérandas et toitures en plastique et les verres de montre ou de lunettes, organiques ou non, à titre d'exemples non limitatifs.

L'invention peut cependant également s'appliquer à la protection de matériaux non transparents, du fait que les revêtements présentent des propriétés antistatiques en particulier.

C'est pourquoi la présente invention concerne également l'application des revêtements selon l'invention à la protection des vitrages et écrans et pour la protection contre les charges électrostatiques.

L'invention sera mieux comprise au vu de la figure unique, à la lecture de la description détaillée, et des exemples de réalisation ci-après.

La figure 1 représente une coupe schématisée d'un mode de réalisation d'un dispositif pour la mise en oeuvre de procédé ci-dessus. L'enceinte 3 étanche est constituée d'une cloche 6 reposant sur une base circulaire 13. Une première voie d'injection 1 (voie 1), de même axe que la cloche 6 est reliée à au moins une source de gaz, non représentée. Cette voie d'injection 1 traverse un guide d'onde 4 relié à un générateur de micro-ondes 5. Une seconde voie d'injection 2 (voie 2) reliée à au moins une source de gaz, non représentée, traverse de façon étanche la paroi de la cloche 6 et est munie à son extrémité intérieure à la cloche 6 d'un répartiteur 7 du flux gazeux, de forme torique et muni d'orifices régulièrement espacés.

Le substrat 11 est placé sur un support 8; le support 8 comporte un plateau-support 12 muni d'orifices 9 symétriquement répartis. La base circulaire 13 de la cloche 6 comporte un orifice 10 d'évacuation des effluents de même axe que la cloche et relié à joint étanche à des moyens pour créer une dépression dans l'enceinte, non représentés. Il peut s'agir d'une pompe à vide par exemple. Un thermocouple 14 mesure la température à la surface de l'échantillon 11 et traverse la cloche à joint étanche.

La structure décrite ci-dessus permet de mettre en oeuvre le procédé de la façon suivant :

Comme cela apparaîtra dans les exemples, par la voie 1 pénètre un gaz plasmagène, qui reçoit l'énergie micro-onde du générateur G UHF par l'intermédiaire du guide d'ondes 4. Des gaz précurseurs peuvent également être injectés par cette voie 1. La voie 2 et son répartiteur 7 permettent d'injecter le gaz précurseur du silicium, et éventuellement de l'hélium ou de l'argon.

Cependant la voie 2 peut également permettre l'injection de gaz plasmagène lorsque la voie 1 n'est empruntée que par un gaz précurseur. De préférence, le précurseur de silicium est injecté en post décharge par la voie 2.

La disposition axiale de la voie d'injection 1 et le répartiteur 7 de la voie d'injection 2 sont des moyens pour réaliser une injection homogène des gaz. De même, l'orifice 10, également axial et les orifices 9 du plateau 12 répartis symétriquement contribuent à l'homogénéité de l'évacuation des gaz. L'écoulement homogène de gaz conditionne l'homogénéité du dépôt sur le substrat 11 placé au centre des flux ainsi créés.

D'autres variants non représentées, par exemple où la symétrie ne serait pas cylindrique, ou encore où les voies d'injection seraient multipliées, sont également envisageables, leur disposition devant tenir compte de la forme, de la taille et du nombre des substrats à traiter, dans le souci d'une homogénéité des flux gazeux, qui détermine l'homogénéité du dépôt.

Les moyens de dépressions non représentés à l'extérieur du dispositif, à l'extrémité de l'orifice 10 permettent de réguler la pression en fonction des débits gazeux.

On peut selon l'invention utiliser à la place du guide d'onde d'autres moyens connus pour créer un plasma micro-onde, ou pour créer un autre type de plasma.

Ainsi, dans une autre variante non représentée, on utilise pour exciter la colonne de gaz d'autres moyens de création du plasma, par exemple un inducteur entourant la voie d'injection et alimenté en courant radio-fréquence.

Exemple 1 : Dépôt d'oxyde de silicium

Les conditions du dépôt dans un dispositif tel que décrit à la figure 1 sont les suivantes :

G = Générateur micro-onde 2,45 GHz

Pression = $0,5 \cdot 10^{-2}$ Pa.

Débit total = 5 l/h (les % sont relatifs au débit total)

P désigne la puissance transmise par le plasma, t le temps de traitement,

θ la température en surface du polycarbonate.

Les gaz employés sont présentés au tableau I suivant :

TABLEAU I

PRE-TRAITEMENT				DEPOT			
GAZ	P(W)	t(mn)		GAZ	P(W)	t(mn)	Θ(°C)
Ar	200	1		Voie 1: 89% Ar + 10% O ₂	50	30	89
+ Ar + 10% O ₂	200	1		Voie 2: 1% SiH ₄			
Ar	200	1		Voie 1: 10% O ₂	300	60	47
+ Ar + 10% O ₂	300	1		Voie 2: 89% Ar + 1% SiH ₄			
Ar	200	1		Voie 1: 10% O ₂	300	30	46
+ He + 60% O ₂	400	1		Voie 2: 89% Ar + 1% SiH ₄			

Exemple 2 : Dépôt d'oxynitride de silicium

Les dépôts ont été effectués dans les mêmes conditions générales et pour les conditions particulières données au tableau II annexé. Les échantillons de substrat traités font 5 x 5 cm et sont en polycarbonate commercialisé par General Electric sous le nom de LEXAN et Bayer sous le nom de MAKROLON.

Les dépôts d'oxynitride de silicium à partir de N₂ obtenus comme décrit ci-dessus sont transparents et adhérents et ont été testés :

- Adhérence : bonne (test du ruban adhésif)
- Transparence (contrôle visuel) : excellente
- Homogénéité (analyse X induite par électron) : excellente
- Spectres IR (Bandes principales) :
 SiN (autour de 900 cm⁻¹)
 Si-NH (3335 cm⁻¹; 1170 cm⁻¹)
 SiO (1000-1100 cm⁻¹)

- tenue à l'eau distillé : 72 h à 60°C. Aucune altération du revêtement du premier échantillon. L'adhérence reste bonne.

- Epaisseur : 1 à 5 μm suivant la durée de dépôt
- Densité : non mesurée, vraisemblablement peu dense

- Résistance à l'abrasion — les 7 échantillons ont été testés du point de vue de la transmission et de la diffusion de la lumière, avant et après le test d'abrasion par le sable par la méthode dite du sabot. Dans les dernières colonnes du tableau apparaissent les moyennes de variation des échantillons en transmission (T) et diffusion (D).

Les échantillons avant et après abrasion doivent présenter des variations de moins de 10 % en transmission et de moins de 4 % en diffusion pour convenir selon ce test. Les échantillons préparés répondent très bien à ces exigences.

TABLEAU II

PRE-TRAITEMENT			DEPOT			POST-TRAITEMENT			TEST		
GAZ	P(W)	t(mm)	GAZ	P(W)	t(mm)	θ(°C)	GAZ	P(W)	t(mm)	T %	D %
Ar	200	1,5	Voie 1:29% Ar + 10% N ₂	80	60	81	-			3,3	1,6
			Voie 2:60% He + 1% SiH ₄								
Ar	200	1,5	Voie 1:29% Ar + 10% N ₂	80	60	78	-			1,0	2,0
+ Ar + 10% N ₂	200	1,5	Voie 2:60% He + 1% SiH ₄								
Ar	200	1,5	Voie 1:29% Ar + 10% N ₂	80	60	83	-			1	2,4
+ Ar + 10% NH ₃	300	1,5	Voie 2:60% He + 1% SiH ₄								
Ar	200	1,5	Voie 1:29% Ar + 10% N ₂	80	120	80	-			0,3	0,2
+ Ar + 10% NH ₃	300	1,5	Voie 2:60% He + 1% SiH ₄								
Ar	200	1,5	Voie 1:29% Ar + 10% N ₂	80	60	80	Ar	50	10	0,3	1,3
		1,5	Voie 2:60% He + 1% SiH ₄								
Ar	200	1,5	Voie 1:29% Ar + 10% N ₂	80	120	90	Ar	50	30	2,9	0,9
			Voie 2:60% Ar + 1% SiH ₄								
Ar	200	1,5	Voie 1:89% Ar + 10% N ₂	80	60	92	-			2,9	1,7
			Voie 2:1% SiH ₄								

Exemple 3 :

Un dépôt est réalisé selon le procédé sur un échantillon de polycarbonate de 5 x 2 cm selon la séquence suivante :

- 1) prétraitement plasma Ar puis plasma Ar contenant 10 % de NH_3 .
- 2) dépôt par plasma pendant 1 h d'une couche d'épaisseur 0,9 μm et de composition $\text{Si C}_{0,5} \text{N}_{0,8} \text{O}_2 \text{H}$ à partir d'une phase gazeuse de composition : $\text{SiH}_4 = 0,6 \%$; Ar = 69 % ; He = 20,4 % ; $\text{N}_2 = 10 \%$.

On a utilisé un générateur à micro-onde G à 2,45 GHz ; la puissance transmise par le plasma est de 60 à 80W. La pression est de $0,15 \cdot 10^2$ Pa.

L'échantillon ainsi revêtu est alors introduit dans un enceinte thermique maintenue à + 25°C pour y subir un cyclage thermique tel que défini ci-dessous.

- 16h à + 25°C
- descente de + 25°C à - 25°C à 0,6°C/min.
- 1h à - 25°C
- chauffage de - 25°C à + 80°C à 1°C/min.
- 1h à + 80°C
- retour à + 25°C.

L'échantillon subit 10 cycles consécutifs sans aucune altération.

Exemple 3 bis :

Ce même échantillon placé 17h dans une atmosphère contenant 100 % d'HR (humidité relative) à + 25°C ne subit aucune altération.

Exemple 4 :

Cet exemple met en évidence le rôle du carbone sur les propriétés mécaniques et sur la tenue à l'environnement des dépôts sur polycarbonate.

Un échantillon de polycarbonate de 5 x 2 cm est recouvert d'un dépôt réalisé dans les mêmes conditions que l'exemple 3, à une pression de $0,5 \cdot 10^2$ Pa, selon la séquence suivante :

- 1) prétraitement plasma Ar puis plasma Ar contenant 10 % de NH_3 .
- 2) dépôt par plasma pendant 1h d'une couche d'épaisseur 1,7 μm à partir d'une phase gazeuse de composition :

$\text{SiH}_4 = 0,6 \%$; $\text{CH}_4 = 0,6 \%$; $\text{N}_2 = 10 \%$; He = 20,4 % ; Ar = 68,4 %.

Cet échantillon très adhérent subit avec succès 8 cycles thermiques (tels que définis à l'exemple 3) consécutifs. Aucune altération n'est observée après 24h à 25°C et 100 % HR.

Revendications

1. Revêtement pour substrat, comportant essentiellement du silicium, du carbone, de l'azote, de l'oxygène et de l'hydrogène de formule $\text{Si C}_x \text{N}_y \text{O}_z \text{H}_t$, où

x est compris entre 0 et 5

y est compris entre 0,3 et 0,8

z est compris entre 1,3 et 2,5

t est compris entre 0,5 et 1,2.

2. Revêtement selon la revendication 1, caractérisé en ce que $x = 0,3 - 1$; $y = 0,5 - 0,8$; $z = 1,3 - 2$ et $t = 0,6 - 1$.

3. Procédé de protection de substrat par dépôt d'un film continu et transparent inorganique comportant essentiellement les éléments silicium, carbone, azote, oxygène et hydrogène, caractérisé en ce que l'on expose la surface du substrat à un plasma, à une température inférieure à la température de transition vitreuse du substrat en présence des précurseurs de ces éléments sous forme gazeuse, les précurseurs gazeux provenant du substrat ou de sources annexes.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le plasma est produit par une décharge du type micro-onde ou du type radiofréquence.

5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que les précurseurs proviennent pour partie du substrat.

6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que l'injection du précurseur de silicium est réalisé en post-décharge.

7. Procédé selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que l'on réalise un prétraitement par plasma de la surface.

8. Procédé selon l'une des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que l'on réalise en outre un post-traitement par plasma ou un post-traitement thermique du dépôt.

9. Procédé selon l'une des revendications 3 à 8, caractérisé en ce que le gaz précurseur du silicium est un silane, notamment SiH_4 , Si_2H_6 ou Si_3H_8 .

10. Procédé selon l'une des revendications 3 à 9, caractérisé en ce que les gaz précurseur d'oxygène et d'azote et de carbone sont choisis parmi O_2 , N_2O , N_2 , NH_3 , CH_4 , CO_2 et C_2H_6 .

11. Procédé selon l'une des revendications 3 à 10, caractérisé en ce que l'on utilise un gaz plasmagène notamment de l'argon, de l'hélium, ou leurs mélanges.

5 12. Procédé selon l'une des revendications 3 à 11, caractérisé en ce que la pression est inférieure à environ $13,3 \cdot 10^2$ Pa, en particulier inférieure à environ $0,665 \cdot 10^2$ Pa.

13. Procédé selon l'une des revendications 3 à 12, caractérisé en ce que le substrat est polymérique du type polycarbonate, polyméthyl- méthacrylate, polystyrène-acrylonitrile ou polystyrène cristal, polyimide, polyester, polyamide, chlorure de polyvinyle, ou du verre.

10 14. Revêtement pour substrat susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications 3 à 13.

15 15. Dispositif de dépôt par plasma de revêtements inorganiques sur substrat, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une enceinte étanche (3) de dépôt raccordée de façon étanche à au moins deux voies (1,2) d'injection homogène dont l'une au moins est munie de moyen (4,5) pour former un plasma, la dite enceinte comportant un orifice (10) d'évacuation homogène de gaz relié de façon étanche à des moyens pour créer une dépression dans l'enceinte (3) et un support (8) pour substrat.

16. Application des revêtements selon les revendications 1, 2 et 14 à la protection de vitrages et écrans, notamment pour les glaces de phares ou lentilles et les verres de lunettes.

20 17. Application des revêtements selon les revendications 1, 2 et 14 à la protection des substrats contre les charges électrostatiques.

25

30

35

40

45

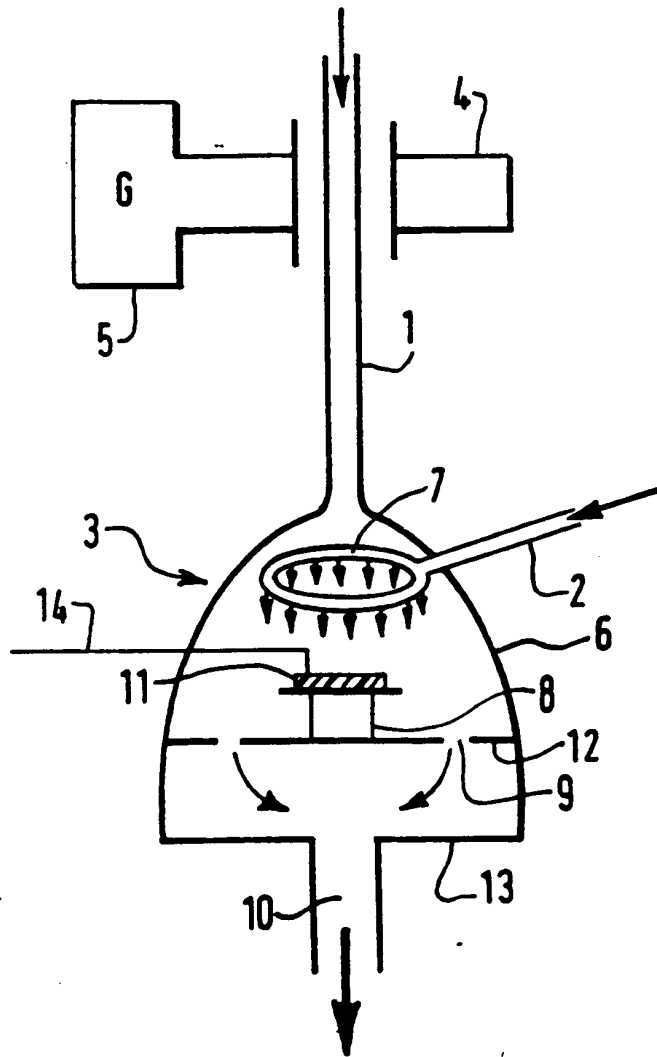
50

55

60

65

0289402





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 40 0974

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 55, no. 10, 15 mai 1984, pages 3785-3793, American Institute of Physics; R.C. ROSS et al.: "Plasma polymerization and deposition of amorphous hydrogenated silicon from rf and dc silane plasmas" * Résumé; discussions A,B *	1,3,4,6 ,9-11	C 09 D 1/00 B 05 D 1/00 B 29 C 59/14 C 08 J 7/00
A	US-A-4 546 008 (K. SAITOH et al.) * Résumé; exemples 1,2 *	1,3,9	
A	US-A-4 645 684 (Y. OSADA et al.) * Revendications 1,2,5, colonnes 3,4 *	1,3,9	
A	EP-A-0 110 258 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO. LTD) * Exemple 1; revendications 1-4 *	1,3,4	
A	GB-A-2 071 673 (INSTITUTE ZA YADRENI IZSLEDVANIYA I YADRENA ENERGETIKA) * Exemple 7, revendications 5,8 *	1,3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 08 J C 09 D C 08 F B 29 C B 05 D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 17-06-1988	Examineur BETELS B.R.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arriéro-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	